

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA

IZABELLY MENINO MELO
MARIZANDRA ZANATTA

**UTILIZAÇÃO DO FUNGO LASIODIPLODIA THEOBROMAE
MMPI NA REMOÇÃO DE CROMO VI DE EFLUENTE DE
GALVANOPLASTIA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2014

IZABELLY MENINO MELO
MARIZANDRA ZANATTA

Utilização do fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI na remoção de Cromo VI de efluente de galvanoplastia

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha.

Co-orientador: Prof. Dr. Mário Antônio Alves da Cunha.

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos pais Vilso Melo e Fátima Menino.

À minha mãe Marilene Zanatta,
'minha mais bela razão de e para existir'.

RESUMO

MELO, M. Izabelly, ZANATTA, Marizandra. Utilização do fungo *Lasiodiplodia Theobromae* MMPI na remoção de Cromo VI de efluente de galvanoplastia. Em 2013. 37 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campus Pato Branco, 2013.

Os efluentes resultantes dos processos de galvanoplastia possuem elevada concentração de elementos potencialmente tóxicos (metais pesados), requerendo tratamentos eficientes antes do descarte. Tendo em vista que muitas das técnicas de remoção de metais em soluções mostram ser dispendiosas e insuficientes, em alguns casos fazem-se necessários processos adjuntos para o auxílio na remoção, neste aspecto a biomassa fúngica tem demonstrado ser um eficiente material bioissorvente, isto devido a sua viabilidade técnica e econômica. O presente trabalho propõe o estudo da aplicação de um fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI para a remoção de Cromo VI de efluente de galvanoplastia. Através de processo fermentativo em biorreator de bancada foi produzida biomassa celular em cultivo submerso com meio de sais minerais e glicose como fonte de carbono. A biomassa celular obtida foi auto clavada e utilizada em ensaios cinéticos para avaliar a remoção de cromo VI de efluente de galvanoplastia. A biomassa inativada apresentou potencial de remoção de 46% de cromo VI e pode ser considerado um biomaterial apreciável em técnicas complementares para o tratamento de efluente de indústria de galvanoplastia.

Palavras-chave: Metal Pesado. Biomassa Fúngica. Adsorção. Isotermas. Cinética.

ABSTRACTS

MELO , M. Izabelly , ZANATTA , Marizandra . Use of the fungus *Lasiodiplodia THEOBROMAE* MMPI in removing Chromium VI electroplating effluent . In 2013 . 37 f . Completion of course work (BS in Chemistry) - Federal Technological University of Paraná . Campus White Duck , 2013.

Resumo: The effluent brought by electroplating processes contains high concentrations of potentially toxic elements (heavy metals) , that require effective treatment before disposal. Considering that many metal removal solutions' techniques prove to be expensive and insufficient, and in some cases it's also necessary adjuncts processes to aid in the removal , the fungal biomass has been shown to be an efficient biosorbent material, this is due to their technical and economic feasibility. This paper proposes to study the application of a fungus (*Lasiodiplodia theobromae*) for the removal of chromium VI from electroplating effluent . Through fermentation bioreactor bench was obtained biomass grown in medium formulated with mineral salts and a carbon source. Subsequent to its use and application in kinetic experiments in isotherms, it was necessary to kill the cells in autoclave at a temperature of approximately 120 ° C.

Keywords: Cr VI , fungi , biomass , adsorption isotherms , kinetics

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo matemático de Langmuir	18
Figura 2: Modelo matemático de Freundlich	18
Figura 3: Morfologia da biomassa micelial cultivado em meio com glicose.....	20
Figura 4: Estrutura da B (1→6)-D-GLUCANA.....	22
Figura 5: Biomassa fúngica e EPS em meio formulado com fonte de carbono e nitrogênio, ao término do processo fermentativo dentro do biorreator.	24
Figura 6: Ensaio frasco da Isoterma em período de 60 minutos. Frasco 1 (1400 mg.L-1), frasco 2 (1000 mg.L-1), frasco 3 (600 mg.L-1) e frasco 4 (300 mg.L-1).....	25
Figura 7: Estudo cinético da bioissorção de Cromo VI utilizando biomassa inativa do fungo Lasiodiplodia Theobromae MMPI.....	29
Figura 8: Isotermas de Langmuir e Freundlich para bioissorção de Cr VI pelo fungo Lasiodiplodia Theobromae MMPI.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –Valores médios dos parâmetros avaliados na caracterização do efluente de galvanoplastia e valores estabelecidos pela legislação vigente.	27
Tabela 2: Resultado da adsorção de cromo VI no teste realizado para a biomassa ativa, inativa e EPS	28
Tabela 3: Cinética da adsorção da biomassa inativa.	29
Tabela 4 - Parâmetros experimentais para a isoterma de Langmuir.	31
Tabela 5 - Parâmetros experimentais para a Isoterma de Freundlich.....	31

LISTA DE SÍMBOLOS

β	Beta
Ce	Constante de Equilíbrio
Cr VI	Cromo Hexavalente
Cr III	Cromo Trivalente
Cu	Cobre
Fe	Ferro
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
K ₂ HPO ₄	Fosfato monoácido de potássio
MgSO ₄ ·7H ₂ O	Sulfato de Magnésio Heptahidratado
R ²	Coefficiente de Determinação

LISTA DE ACRÔNIMOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BDA	Ágar – batata – dextrose
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EPS	Exopolissacarídeo
MMV	Meio Mínimo de Vogel
NBR	Normas Brasileiras
NTU	Unidades Nefelométricas de Turbidez
pH	Potencial de Hidrogênio
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 GALVANOPLASTIA	14
3.2 CROMO.....	14
3.3 TRATAMENTOS DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA	15
3.4 ADSORÇÃO	16
3.4.1 Isotermas.....	17
3.5 BIOSSORÇÃO	19
3.6 FUNGOS	20
3.6.1 Biopolímero	21
4 MATERIAL E MÉTODOS	22
4.1 FUNGO	22
4.1.1 PREPARO DO INOCULO	22
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	23
4.2 ANÁLISE DE CROMO HEXAVALENTE NAS AMOSTRAS	23
4.3 PROCESSO FERMENTATIVO	23
4.3 TESTE DE ADSORÇÃO	24
4.4 ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO	25
4.5 EQUILÍBRIO – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	27
5.2 TESTE DE ADSORÇÃO	28
5.2 ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO	28
5.3 EQUILÍBRIO – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	30
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
7 REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

A galvanização é um processo de deposição, a qual se aplica revestimentos na superfície de uma peça, na grande maioria metálica, por outro metal, visando melhorias em algumas de suas características, como brilho, rigidez, cor e resistência à corrosão (LADEIRA; PEREIRA, 2008).

Esses processos de galvanização são responsáveis por descartes de efluentes com elevada concentração de elementos potencialmente tóxicos (metais pesados), além da grande quantidade de materiais dissolvidos e suspensos que são responsáveis pela contaminação do meio. Dessa forma, esse efluente requer tratamentos eficientes para poderem ser descartados (VAZ, 2010).

Atualmente existem várias técnicas para a remoção de metais de soluções, dentre os processos estão extração líquido-líquido, filtração por membranas, troca iônica, precipitação química e adsorção (WEI, 2005; KURNIAWAN et al, 2006;). Cada técnica possui vantagens e desvantagens, assim sendo, a escolha do processo de tratamento é definida basicamente pela sua viabilidade técnica e econômica (PEREIRA NETO, 2008).

Uma vez que, a maioria dos tratamentos existentes acaba sendo dispendiosos, se faz necessário novas técnicas de baixo custo, deste modo, as biomassas oriundas de processos industriais, como de processos fermentativos, e as encontradas na natureza são muitas vezes economicamente mais viáveis, assim sendo, sua utilização como material biossorvente tem se mostrado como uma boa alternativa por possuir alta eficiência de remoção e mostrar-se menos agressivo ao ambiente (RAO, 2006), podendo ser utilizada após um tratamento, no qual o efluente mesmo com baixas concentrações de metais pesados, ainda não está enquadrado no limite estabelecido pela legislação.

Neste contexto, o presente trabalho propõe o estudo da aplicação do fungo filamentosos *Lasiodiplodia Theobromae* MMPI para a remoção de Cr VI (Cromo Hexavalente) de efluente de galvanoplastia.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho visa o estudo da aplicação do fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI na remoção de Cromo VI de efluente de galvanoplastia, por meio do processo de bioadsorção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o efluente de galvanoplastia;
- Avaliar a remoção de Cromo pela biomassa viva e inativada;
- Quantificar os íons Cromo adsorvido no biopolímero produzido pelo fungo
- Obter a cinética da adsorção das biomassas;
- Representar os dados de equilíbrio experimental obtido para o bioadsorvente utilizando os modelos das isothermas de adsorção.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 GALVANOPLASTIA

Atualmente um dos problemas mais graves relacionados à poluição ambiental é a contaminação de água por meio de efluentes industriais com altas concentrações de metais potencialmente tóxicos. Quando essa concentração excede o valor máximo permitido pela legislação, podem ocorrer vários danos à saúde dos seres vivos. Visto que a indústria de galvanoplastia é uma grande geradora de efluentes contendo metais pesados, por utilizar em seus processos de eletrodeposição uma variedade de soluções metálicas e um considerável volume de águas de lavagem, tornam-se indispensáveis processos que contribuam para minimizar esses danos (VEIT et al., 2009).

O termo “metais tóxicos” refere-se a elementos nos sistemas aquáticos de alto potencial toxicológico e associado à poluição. A expressão metal pesado também é usada para designar os metais classificados como poluentes do ar, água, solo, plantas e alimentos, que possuam elevada massa específica (variando entre 3,5 e 7,0 g/cm³) (GRATÃO et al., 2005; SCHMITD et al., 2009; MERÇON, 2011).

Os metais pesados são geralmente retirados de efluentes por processos químicos e físicos tais como extração líquido-líquido, filtração por membranas, troca iônica, precipitação química, coagulação/floculação, adsorção de substâncias inorgânicas, entre outras. Porém, quando as concentrações de metais estão entre 1 a 100 mg.L⁻¹ estes métodos podem apresentar desvantagens, como a remoção incompleta de metais, a elevada necessidade de reagentes e energia, a geração de subprodutos ou resíduos tóxicos e custos elevados (SOUZA, 2008).

Tendo em vista que dentre os metais potencialmente tóxicos, o Cromo detém uma considerável importância ambiental, faz-se necessário uma análise mais ampla deste elemento, destacando sua real importância e os problemas que o mesmo acarreta ao ambiente.

3.2 CROMO

O Cromo (Cr) destaca-se por ser um elemento de grande importância geológica e ambiental, no entanto, ele ocorre principalmente como Cr (III), visto que o seu estado hexavalente (Cr (VI)) se dá basicamente devido a atividades humanas (GRATÃO et al.,2005; SUSSULINI; ARRUDA, 2006).

É de grande importância a presença de Cr (III) na dieta de animais e humanos porque está intimamente relacionada com o metabolismo de proteínas, lipídeos e glicose, entretanto, o Cr (VI) é tóxico, mutagênico e carcinogênico tanto para os humanos, bem como para os animais (MATOS et al, 2008).

As principais fontes antropogênicas que liberam o Cr e seus compostos no ambiente são: resíduos provenientes de soldagem de ligas metálicas, manufatura do aço e ligas, fundições, indústria de lâmpadas, minas, galvanoplastia, lixo industrial e urbano, cinzas de carvão, preservativos de madeiras, curtumes e fertilizantes (SUSSULINI; ARRUDA, 2006).

A toxicidade do Cr (VI) comparada ao Cr (III) é consideravelmente superior, necessitando-se assim um monitoramento ambiental mais restrito e adequado que uma simples quantificação do teor total do elemento. Atualmente a legislação está se tornando cada vez mais restritiva em relação às concentrações limites de Cr (VI) e diferentes matrizes sólidas estão sendo estabelecidas (MATOS et al, 2008). Assim sendo, com base na Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 397, de 13 de maio de 2011, o nível máximo de Cromo hexavalente (Cr VI) estabelecido para lançamento de efluentes é de $0,1\text{mg.L}^{-1}$ (BRASIL, 2008).

3.3 TRATAMENTOS DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA

Os resíduos da indústria galvânica, quando gerenciados/manuseados indevidamente podem trazer como consequência sérios danos ambientais e públicos, assim sendo, se tornam indispensáveis tratamentos eficientes para que os mesmos possam ser devidamente descartados.

Neste contexto, muitos são os métodos que podem ser utilizados no tratamento de efluentes contendo metais potencialmente tóxicos, como a precipitação química que, é inquestionavelmente, o método mais utilizado para o

tratamento de efluentes de galvanoplastia, pois trata-se de um método de baixo custo e fácil execução (FERREIRA FILHO, 2009; QUEISSADA et al., 2011). Esta técnica consiste na elevação do pH do meio até valores superiores a 9,0 causando assim condições de baixa solubilidade dos hidróxidos dos metais que se precipitam sob a forma de hidróxidos ou complexos diversos. Por causa da elevada supersaturação, os sólidos formados são coloidais, requerendo etapas de coagulação/floculação para sua separação da fase líquida residual (NETO et al., 2008; QUEISSADA et al., 2011).

É possível realizar o tratamento de efluentes utilizando o método de coagulação e floculação, ambos significam que o processo integral é de aglomeração das partículas. O processo de coagulação consiste em o agente coagulante ser adicionado à água, reduzindo as forças que tendem a manter separadas as partículas em suspensão. A floculação é a aglomeração dessas partículas por meio de transporte de fluido, de modo a formar partículas maiores que possam sedimentar. Segundo VAZ (2010), esse processo foi eficiente, removendo aproximadamente 97% de cor e 99% da turbidez.

Com base nos métodos para tratamento de efluentes citados no item 3.1, destacar-se-á a adsorção, pois foi a técnica utilizada durante a realização do trabalho em questão, que vem sendo estudada na indústria.

3.4 ADSORÇÃO

Adsorção é um processo onde substâncias de diferentes estados físicos aderem à superfície de um sólido (SKOOG, 2006), onde há uma variação de concentração de uma substância em uma interface imiscível. A substância que fica aderida à interface é chamada de adsorvato e a superfície onde ocorre o processo é adsorvente. Dentre este, há dois tipos de adsorção, Física e Química.

Na adsorção química (quimissorção), as moléculas unem-se por ligações químicas covalentes, onde se acomodam em sítios que permitam o máximo de coordenação com o substrato. A distância entre o adsorvente e o adsorvato é menor, logo, sua entalpia é maior (ATKINS, 2008) e nesta adsorção é formada apenas uma camada de adsorvente na superfície (CASTELLAN, 1986).

Na adsorção física (fisissorção), há uma interação dipolo-dipolo entre o adsorvente e o adsorvato. Esta ligação, por ser de longo alcance é fraca e sua entalpia é pequena. Uma molécula que se desloca sobre a superfície, vai perdendo energia, terminando por ser adsorvida, chamado de acomodação. Neste processo, as moléculas são deformadas devido à presença de campos de força da superfície, mas mantém a sua identidade (CASTELLAN, 1986; ATKINS, 2008).

3.4.1 Isotermas

As isotermas de adsorção contribuem para quantizar a adsorção. Elas expressam a quantidade de metal que é adsorvido por unidade de massa do biossorvente, além da concentração do metal numa determinada temperatura (LO MONACO, 2012).

Para gerar uma isoterma e determinar a quantidade de metal adsorvido, o efluente é colocado em diferentes concentrações de solução do componente a ser adsorvido com temperatura constante até atingir o equilíbrio (FERREIRA, 2007).

Os modelos de isotermas mais utilizadas para remoção de metais são os modelos de Langmuir e Freundlich (CALFA, 2007).

A isoterma de Langmuir foi a primeira a ser desenvolvida, as demais equações foram descritas posteriormente e os ajustes das demais equações surgiram a partir desta. Ela é importante para a teoria de adsorção física e química, utilizando conceitos de termodinâmica e estudo cinético. Este modelo é baseado na teoria de que as moléculas são adsorvidas pela superfície do adsorvente, cada uma em um sítio bem definido, formando assim uma monocamada (DAL PIVA, 2011).

Para que se cumpra a lei da Isoterma de Langmuir, deve-se seguir à especificações como número fixo de sítios ativos, suportando apenas uma molécula adsorvida com localização definida; a adsorção é reversível e não há interações entre moléculas e sítios com a vizinhança (DAL PIVA, 2011).

O modelo de Langmuir está descrito na Figura 1.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}$$

Figura 1: Modelo matemático de Langmuir

Fonte: MELO; ZANATTA, 2014

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de biossorvente (mg.g^{-1}), q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção na monocamada do biossorvente (mg.g^{-1}), b é uma constante de equilíbrio de adsorção relacionado com a energia de adsorção (L.mg^{-1}), e C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg.L^{-1}).

A isoterma de Freundlich é uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que é tratada como válida quando não há interação entre adsorvente e adsorbato, neste modelo é permitido a adsorção em multicamadas. Esta é muito utilizada para descrever precisamente dados de ensaios de adsorção em sistemas aquosos (FERREIRA, 2007).

O modelo de Freundlich está descrito na Figura 2.

$$Q = K_F \cdot C_F^{1/n_F}$$

Figura 2: Modelo matemático de Freundlich

Fonte: MELO; ZANATTA, 2014

Onde Q é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de biossorvente (mg.g^{-1}), C_F é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg.L^{-1}), K_F e n_F são constantes que denotam a capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente. Se n for maior que 1, indica uma isotérmica favorável demonstrando que há uma elevada afinidade pela biomassa, mas se n for menor que 1, mostra que a isoterma é desfavorável (BISHNOI; GARIMA, 2005).

Sabendo-se que estes modelos descrevem o comportamento do sistema em estudo, é importante destacar a biossorção.

3.5 BIOSSORÇÃO

A biossorção ganhou um novo destaque pelas indústrias de tratamento de efluente por ser uma tecnologia promissora e reduzir impactos ambientais (CARVALHO, 2010).

Os mecanismos para tal adsorção são complexos e não são totalmente compreendidos, pois envolvem interações intracelular com metais dependendo ou não do metabolismo celular, mas alguns mecanismos apontam ser adsorção, troca iônica e sequestro do sorbato em questão (CALFA, 2007; MIMURA, 2010). A eficiência com que removerão o material em estudo se dá em muitos casos através da estrutura da molécula e da presença de enzimas com habilidade para remoção (PEREIRA; FREITAS, 2012).

Quando esse processo depender do metabolismo do biorreagente (biomassa ativa) é chamado de bioacumulação, logo, se não depender o processo é chamado de biossorção (biomassa passiva) (CALFA, 2007).

A biossorção é um processo que visa a remoção de metais de efluentes utilizando diferentes materiais biológicos como a biomassa (ativa ou inativa) de algas, fungos, leveduras, bactérias, matéria orgânica e os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais (SANTOS et al., 2011; DAL MAGRO, 2013).

Os tratamentos utilizando processos biológicos são frequentemente utilizados, mostrando-se em muitos estudos eficientes e promissores para as indústrias (VALE et. al., 2011). Dentre os biossorventes existentes, MIMURA (2010) destaca a utilização da casca de arroz para a adsorção de íons cobre (II), alumínio (III), níquel (II) e zinco (II), mostrou-se eficiente na faixa de 85 – 95% para a remoção destes íons em diferentes concentrações.

Para o trabalho de SANTAELA et. al. (2009), o fungo filamentosso *Aspergillus niger*, removeu aproximadamente 99% de nitrito do efluente de uma refinaria de petróleo. Os fungos tem maior capacidade de adsorção do que outros biossorventes, pois se reproduzem mesmo em condições adversas e os metais podem ficar retidos na superfície da parede celular (biossorção), bioacumulá-los em organelas ou ligá-los a proteínas de seu interior celular (PEREIRA; FREITAS, 2012).

3.6 FUNGOS

Os fungos são organismos eucarióticos muito importantes na natureza. Classificam-se em bolores, leveduras e cogumelos. Os bolores ou mofos apresentam estruturas morfológicas típicas que permitem diferenciá-los dos outros seres vivos. Eles crescem sobre substratos simples e em meios usualmente acidificados (TORTORA, 2005), neste caso com pH ajustado para 3,5, a Figura 3 apresenta a morfologia do *Lasiodiplodia theobromae* isolado de pinha.

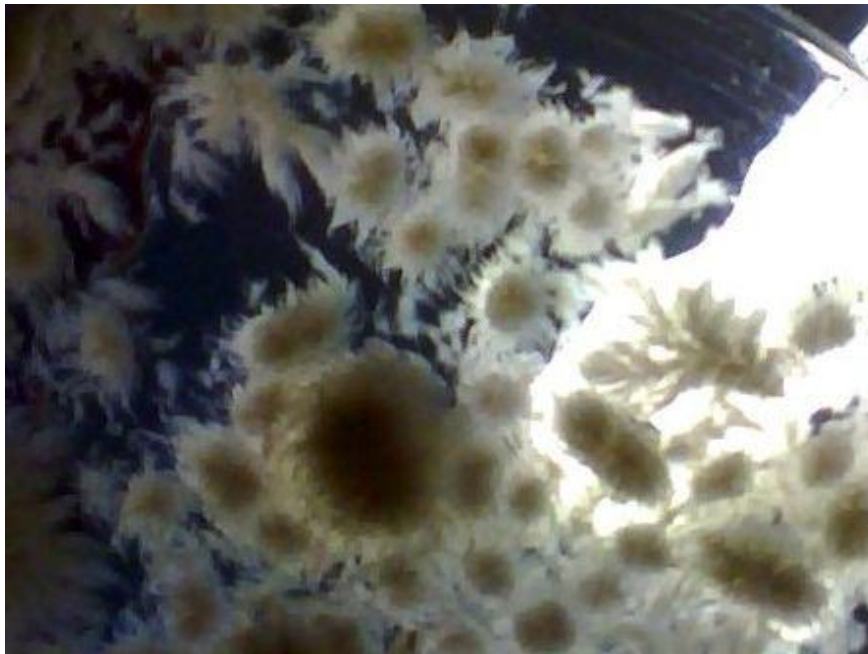


Figura 3: Morfologia da biomassa micelial cultivado em meio com glicose.

Fonte: MELO; ZANATTA, 2014

Os bolores são organismos multicelulares, que apresentam filamentos sob o exame a fresco com baixa ampliação. Ao exame macroscópico apresentam crescimento característico com aspecto aveludado (TORTORA, 2005, p. 334-339).

Alguns fungos filamentosos, em determinadas condições pré-estabelecidas podem produzir bio-polímeros (IVANOV, 2009; BARROSO, 2010), assim sendo, faz-se necessário destacar o bolor *Lasiodiplodia theobromae* MMPI como produtor de exopolissacarídeo (EPS).

De modo geral, a parede celular dos fungos filamentosos é composta por polissacarídeos, como β -glucano, α -glucano, quitina e glicoproteínas, lipídeos, melaninas, polímeros de D-galactosamina e poliuronídeos e é onde consta o maior número de sítios ativos para ligações de metais (SOUZA, 2008).

3.6.1 Biopolímero

Os polissacarídeos microbianos são sintetizados por diferentes espécies de fungos, bactérias e leveduras. São basicamente biomoléculas com diferentes tipos de funções fisiológicas, estruturas químicas e aplicações (ZOHURIAAN; SHOKROLAHI, 2004).

É notável a crescente demanda por polímeros produzidos por microorganismos, tendo em vista que os mesmos são capazes de converter determinados substratos em moléculas poliméricas capazes de formar soluções viscosas em meio aquoso e géis (BERWANGER et al., 2007). A produção de biopolímeros microbianos apresenta algumas características peculiares como não ser dependente de condições climáticas, não sofrer influência de contaminações ambientais, possibilidade de uso de matérias primas renováveis, o que pode contribuir para a redução de custos operacionais (BARROSO, 2010; ZANATTA, 2011).

Fungos do gênero *Botryosphaeria* têm sido identificados como produtores de β -D-glucanas, (CUNHA, 2012). As β -glucanas de origem microbiana são biomateriais tecnologicamente atrativos em função do amplo campo de aplicações em diferentes áreas da indústria, que inclui o uso em terapia farmacêutica, pois apresentam atividades biológicas como ação antitumoral, antiviral, anti-inflamatória e ainda anticoagulante; além da possibilidade de uso como fibra alimentar e como biofilmes, (VASCONCELLOS, 2008). Recentemente foi descrito por nosso grupo de pesquisa o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI como produtor de (1 \rightarrow 6)- β -D-glucana (lasiodiplodana), (CUNHA, 2012). A Figura 2 representa a cadeia de ligações glicosídicas (1 \rightarrow 6)- β -D-glucana (VASCONCELLOS, 2008).

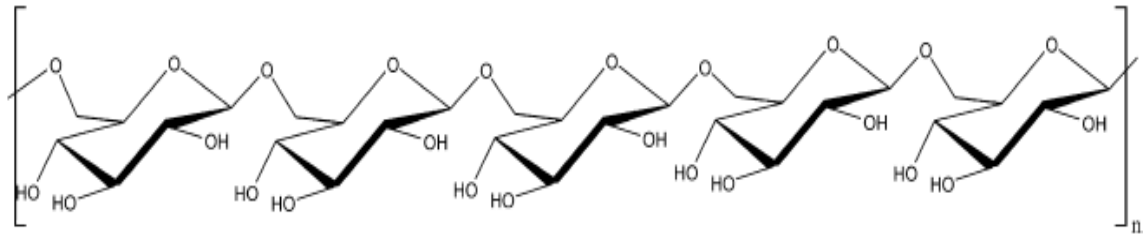


Figura 4: Estrutura da B (1→6)-D-GLUCANA.

Fonte: CUNHA, 2012.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 FUNGO

Foi utilizado o fungo *Lasiodiplodia theobromae* isolado de Pinha (*Annona squamosa*). O fungo foi mantido em meio BDA (ágar-batata-dextrose) a 4° C. Periodicamente realizaram-se repiques do micélio fúngico para tubos de ensaio contendo meio BDA e mantidos a 4° C.

4.1.1 Preparo do inoculo

Para o preparo do inoculo, uma alçada do micélio fúngico foi transferida para placa de Petry que continha meio de cultivo (BDA). As placas foram incubadas em estufa bacteriológica por 96 horas a 28° C. O micélio que cresceu na superfície da placa foi transferido para frascos Erlenmeyers de 250 mL contendo 90 mL de meio de Sais Minerais Mínimo de Vogel – VMSM (VOGEL, 1956) e 10 mL de solução de glicose na concentração de 50 g.L⁻¹. Os frascos foram cultivados em shaker de bancada (Incubadora Shaker SL 222) por 48 horas a 28° C sob agitação de 180 rpm (IVANOV, 2009).

A biomassa formada na pré-cultura foi centrifugada, lavada com água destilada estéril e transferida assepticamente para o copo misturador de um mixer. Posteriormente, adicionou-se água destilada estéril, para a homogeneização, originando assim uma solução padrão com absorvância entre 0,4 e 0,5 a 400 nm (IVANOV, 2009), com adaptações.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O efluente empregado no presente estudo foi obtido em uma indústria Galvânica localizada no município de Pato Branco – PR (Latitude: 26° 13' 43" S, Longitude: 52° 40' 14" W), a amostragem foi no volume de 5 litros, acondicionada em recipientes de polietileno e estocados em câmara fria à 4 °C.

Com base no método eletrométrico utilizando aparelho digital da marca TEKNA T1000, realizaram-se as leituras de pH. Tendo em vista que o efluente apresentou pH na faixa de 2,6 fez-se necessário ajustá-lo para $1,0 \pm 0,3$ para determinação de Cr VI.

Para a análise de turbidez (NTU – Unidades Nefelométricas de Turbidez), utilizou-se turbidímetro de marca QUIMIS. Foi realizada análise em triplicata.

Para determinar a concentração de Cr VI no efluente utilizou-se o método colorimétrico da difenilcarbazida (NBR 13738, ABNT 1996). Para os demais metais (ferro, manganês, zinco e cobre) utilizou-se o método de espectrometria de absorção atômica.

4.2 ANÁLISE DE CROMO HEXAVALENTE NAS AMOSTRAS

Para a quantificação dos íons Cr (VI) nas amostras, foi realizada a leitura por espectroscopia UV (Biospectro Espectrofotômetro SP-22) com agente de complexação, utilizando o método colorimétrico da difenilcarbazida, conforme NBR 13738 (ABNT, 1996). Neste procedimento o efluente precisa estar com pH ajustado em $1,00 \pm 0,3$, para a adição da difenilcarbazida, deixando-a em repouso por 5 minutos para a estabilização da cor, posteriormente realizou-se a leitura das amostras em espectrofotômetro à 540 nm.

Para correção do pH utilizou-se solução de H_2SO_4 5 mol.L⁻¹.

4.3 PROCESSO FERMENTATIVO

Foram realizadas fermentações para obtenção da biomassa fúngica em biorreator de bancada (Biostat B, B. Braun Alemanha) equipado com cuba de 2 L, sonda de oxigênio, eletrodo de pH e termopar. O volume de trabalho foi de 1,1 L, fluxo de ar de 0,8 vvm, tempo de cultivo de 96 horas, 28° C de temperatura, e

velocidade de agitação da turbina de 400 rpm. O volume de inoculo utilizado será de 100 mL. Na formulação do meio de cultivo foi empregada glicose, como fonte de carbono e energia na concentração inicial de 40 g.L^{-1} , extrato de levedura 2 g.L^{-1} , como fonte de nitrogênio; K_2HPO_4 (2 g.L^{-1}) e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2 g.L^{-1}) como fonte de minerais (IVANOV, 2009; BARROSO, 2010). O pH inicial foi ajustado para 5,5.

Na Figura 4, observa-se o sistema ao final da fermentação (72 horas de cultivo), biomassa e o EPS (exopolissacarídeo) no biorreator de bancada.



Figura 5: Biomassa fúngica e EPS em meio formulado com fonte de carbono e nitrogênio, ao término do processo fermentativo dentro do biorreator.

Fonte: MELO; ZANATTA, 2014

4.3 TESTE DE ADSORÇÃO

Através do método colorimétrico da difenilcarbazida, foi realizada a leitura da absorbância da biomassa ativa, inativa e do EPS, para a escolha da biomassa que removeu maior quantidade de cromo VI do efluente galvânico. Para posteriores estudos cinéticos e isotérmicos.

4.4 ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO

A cinética foi realizada em duplicata, utilizando-se a biomassa inativa para a determinação do tempo máximo de adsorção. A escolha da biomassa se fez pelo teste de adsorção.

As amostras foram preparadas com um volume fixo de 50 mL do efluente galvânico, adicionando 0,8 gramas de biomassa inativa. Em tempos determinados (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos), retiraram-se alíquotas para a análise de concentração de cromo adsorvido.

4.5 EQUILÍBRIO – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Foram definidas quatro amostras de concentrações iniciais diferentes (frasco 1: 1400 mg.L⁻¹, frasco 2: 1000 mg.L⁻¹, frasco 3: 600 mg.L⁻¹ e frasco 4: 300 mg.L⁻¹), em frascos Erlenmeyers de 250 mL com volume fixo de 100 mL, massa fúngica constante de 0,214 g para submeter à padrões pré-estabelecidos, como: agitação de 150 rpm, pH, o tempo de 60 minutos avaliado na cinética e temperatura do efluente de aproximadamente 28 °C.

Na Figura 5, observa-se a diferença entre as tonalidades do efluente devido a variação da concentração de Cr VI.

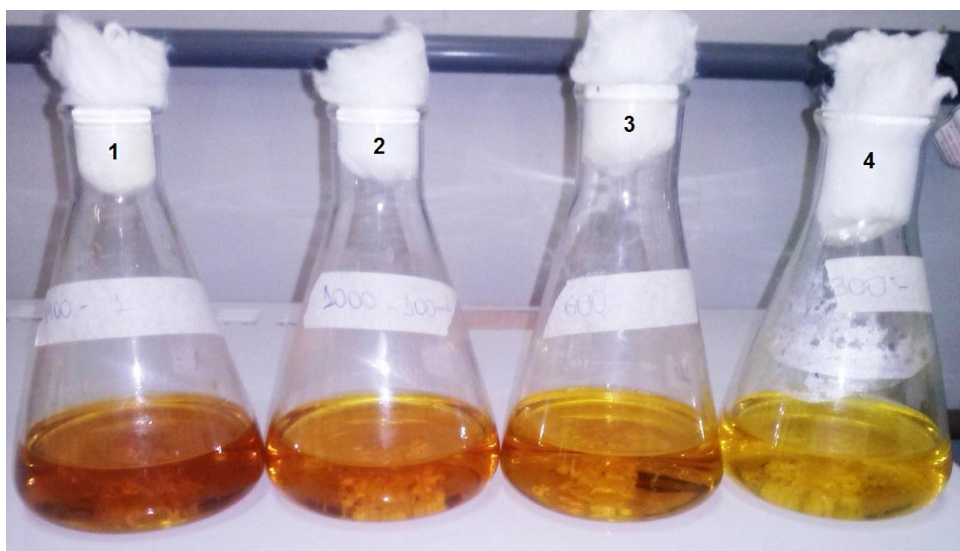


Figura 6: Ensaio frasco da Isoterma em período de 60 minutos. Frasco 1 (1400 mg.L⁻¹), frasco 2 (1000 mg.L⁻¹), frasco 3 (600 mg.L⁻¹) e frasco 4 (300 mg.L⁻¹).

Ao término dos 60 minutos, alíquotas de efluente foram retiradas para a quantificação por meio de leitura da absorbância no espectrofotômetro UV-visível em 540 nm.

Os dados experimentais foram utilizados para representar as isotermas nos modelos de Langmuir e Freundlich.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O efluente foi caracterizado em relação aos seguintes parâmetros: turbidez, pH, concentração dos metais potencialmente tóxicos.

Na Tabela 1 encontram-se os resultados da caracterização do efluente, com a finalidade de fazer uma comparação entre a legislação (BRASIL, 2008).

Tabela 1 –Valores médios dos parâmetros avaliados na caracterização do efluente de galvanoplastia e valores estabelecidos pela legislação vigente.

Parâmetros	Amostra	Legislação
Ph	2,6	5,0 – 9,0
Cr VI (mg.L ⁻¹)	4074,2	0,10
Fe (mg.L ⁻¹)	85,4	15,0
Mn (mg.L ⁻¹)	5,6	1,0,0
Zn (mg.L ⁻¹)	1,6	5,0
Cu (mg.L ⁻¹)	172,2	1,0

Fonte: BRASIL, 2008. Resolução CONAMA nº 397, de 3 de abril de 2011.

A demanda industrial galvânica é notoriamente única e específica, portanto, é de se esperar que os banhos metálicos apresentem concentração dos metais base diferenciados (PEREIRA NETO, 2008).

O efluente em estudo apresentou pH com leitura em 2,6. Similarmente em seus estudos, DAL MAGRO (2013) e SANTOS (2011), obtiveram respectivamente pH de 3,0 e 2,7. Tal resultado é possível através da utilização de banhos metálicos acidificados pelas as indústrias galvânicas em seus processos de cromagem.

Com base na Tabela 1, os dados indicam se tratar de um efluente com potencial altamente poluidor, não apenas devido à sua elevada acidez, mas também pela grande concentração de metais potencialmente tóxicos, valores muito acima do permitido para lançamento.

Um estudo apontou uma remoção de 78%, 88% e 92% com concentrações de 10 mg.L⁻¹, 20mg/L e 30 mg.L⁻¹ de cromo VI utilizando-se a microalga *Spirulina platensis* (TEDESCO, 2012).

5.2 TESTE DE ADSORÇÃO

Através do método colorimétrico da difenilcarbazida, foi possível realizar a leitura da absorbância das biomassas ativa, inativa e do EPS.

Analisando a Tabela 2, a biomassa ativa removeu maior quantidade de cromo VI do efluente. No entanto, a biomassa escolhida para este estudo foi a inativa, pois não é necessário meios específicos de cultura e não é intoxicada pelos metais potencialmente tóxicos como poderia acontecer para a biomassa ativa. O EPS obteve um bom resultado, podendo ser utilizado para posteriores estudos.

Tabela 2: Resultados da adsorção em termos de concentração de Cr VI no efluente galvânico, utilizando a biomassa ativa, inativa e EPS

Biomassa	Concentração final de Cr VI no efluente (mg.L ⁻¹)
Ativa	1845,2
Inativa	2231,9
EPS	1586,7

5.2 ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO

Para verificar o tempo necessário de equilíbrio entre as espécies (efluente e biossorvente), realizou-se um estudo cinético. Alguns fatores são determinantes nesta etapa, como a quantidade e tipo do biossorvente, bem como os metais envolvidos (FERREIRA, 2007).

A tabela 3 demonstra os resultados obtidos da cinética da adsorção de cromo VI utilizando a biomassa inativa dispõe dos tempos com suas respectivas absorbâncias, concentrações iniciais e concentrações finais de cromo VI no efluente.

Tendo em vista que ao término dos 60 minutos pré-estabelecidos para a adsorção obteve-se 54,8% de Cr VI no efluente, destacamos que 45,2% foi adsorvido a biomassa presente no sistema, o que representa aproximadamente 2231,9 mg.L⁻¹.

Tabela 3: Cinética da adsorção da biomassa inativa.

TEMPO (min.)	ABS.	[]	[]Final de Cr VI
0	0,973	4074,2	100,0
5	0,675	2817,9	69,2
10	0,59	2459,5	60,4
20	0,583	2430,0	59,6
30	0,57	2375,2	58,3
40	0,548	2282,4	56,0
50	0,546	2274,1	55,8
60	0,536	2231,9	54,8

Através dos resultados obtidos na cinética da adsorção da Tabela 3, foi possível plotar um gráfico de remoção em porcentagem de como VI pelo tempo em minutos, disposto na Figura 6.

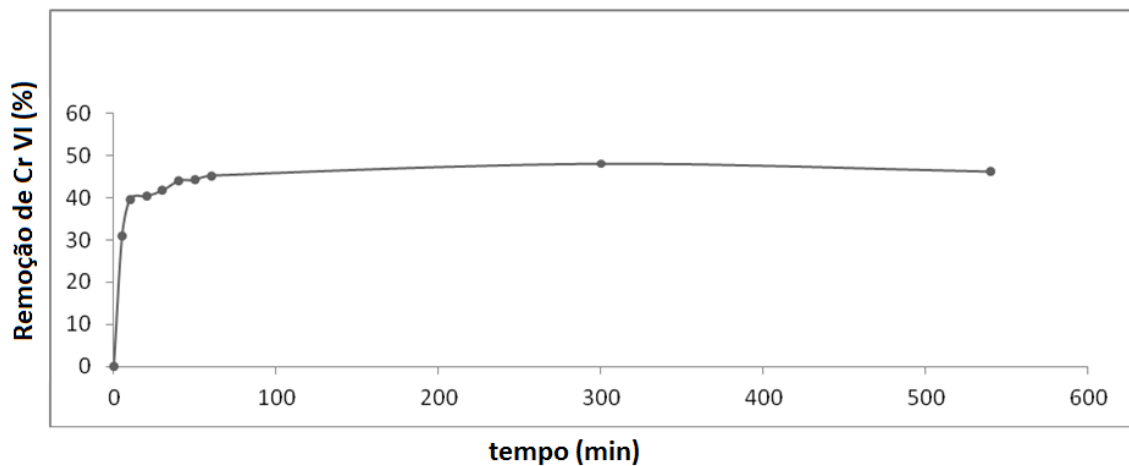


Figura 7: Estudo cinético da biossorção de Cromo VI utilizando biomassa inativa do fungo *Lasioidiplodia Theobromae* MMPI.

A maior parte da adsorção ocorre nos primeiros dez minutos, demonstrando a predominância de ligação física entre o metal e a biomassa. Foi verificado que a partir de dez minutos a adsorção aumenta e logo tende ao equilíbrio, indicando que após a ligação física, ocorreu secundariamente a ligação química entre o metal e a biomassa, reduzindo a probabilidade de dessorção do metal aderido no biossorvente, conforme também foi observado por Dal Magro (2013), que utilizou a biomassa passiva de *Spirulina platensis* durante um tempo de 1h a 3h.

Para este trabalho destaca-se uma taxa de 45,2% de remoção de Cr VI no efluente galvânico.

Alguns estudos apresentam resultados significativos na utilização de biossorventes para adsorção de metais, como Dal Magro (2013), que no uso de biomassa passiva de *Spirulina platensis* verificou remoção de cromo IV de 62%, ou seja 100,39 mg de Cr (IV) por grama de biomassa. CONCEIÇÃO (2007), que ao empregar uma série de bactérias para a remediação de Cr VI à Cr III, obteve o valor de 64%. QUEISSADA (2011) e CHAVES (2008) que utilizaram o fungo *Aspergillus niger*, após tratamento do efluente por precipitação química por aproximadamente 240 horas, obtendo melhorias significativas na cor, DQO e na remoção de íons metálicos.

Tendo em vista que o caso em estudo apresentou 45,2% de remoção de Cr VI, destaca-se a provável necessidade de pré-tratamentos para a utilização em escala industrial, isto porque a utilização do mesmo seria mais satisfatória como um apoio à uma técnica primária, como precipitação química, floculação, entre outros. Assim, a junção destas técnicas poderiam proporcionar resultados satisfatórios para que o efluente atingisse os padrões para descarte em corpos d'água.

5.3 EQUILÍBRIO – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Com o intuito de construir a curva de equilíbrio da adsorção, utilizou-se biomassa fúngica (*Lasioidiplodia Theobromae* MMPI) constante de 0,204 gramas, variando-se a concentração do efluente original, juntamente com o tempo pré estabelecido na cinética de adsorção, obteve-se as seguintes curvas de adsorção (aplicadas nos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich) dispostos graficamente na Figura 7.

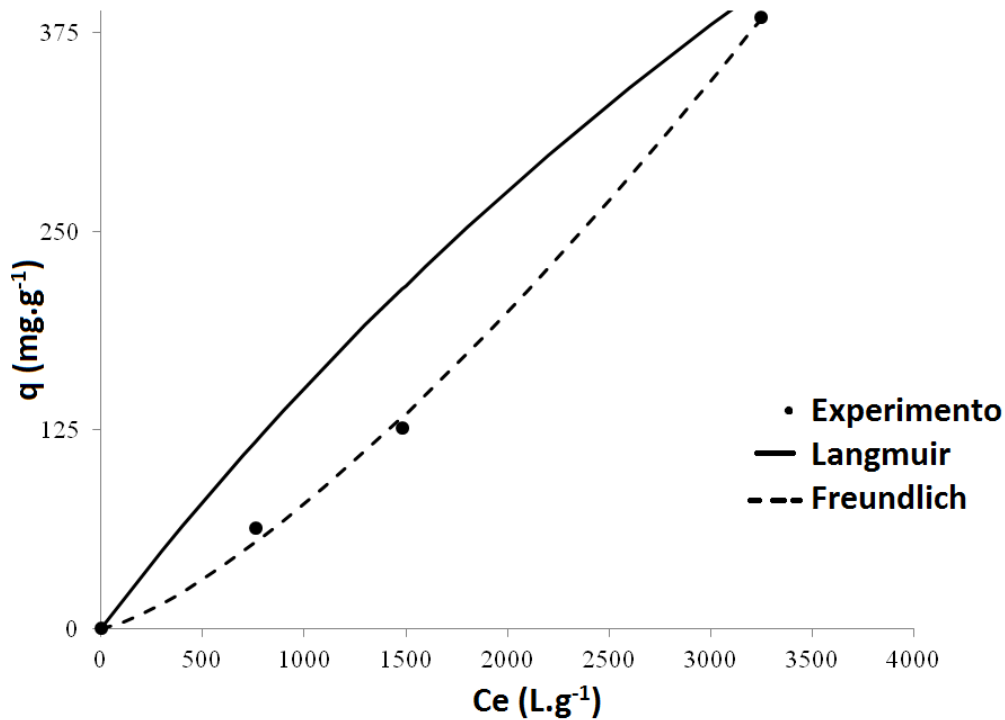


Figura 8: Isotermas de Langmuir e Freundlich para biossorção de Cr VI pelo fungo *Lasiodiplodia Theobromae* MMPI.

Na Tabela 2 constam os resultados dos parâmetros obtidos para o modelo de Langmuir e na Tabela 3 para os parâmetros encontrados para o modelo de Freundlich.

Tabela 4- Parâmetros experimentais para a isoterma de Langmuir.

Isoterma	q_{\max} (mg.L ⁻¹)	B (L.g ⁻¹)	R ²
Langmuir	1583,45	0,000106	0,93383

Tabela 45 - Parâmetros experimentais para a Isoterma de Freundlich.

Isoterma	K _F	n _F	R ²
Freundlich	0,007103	1,347812	0,99922

Nota-se que para o modelo matemático de Langmuir, ainda que este não se ajustasse ao caso em estudo, a quantidade máxima (q_{\max}) de captação do sorvente foi de 1583,45 mg.L⁻¹.

Através do coeficiente de determinação (R²), pôde-se analisar qual modelo se ajustou a essa adsorção (PAGLARINI, 2013). Dentre os modelos, o caso estudado

enquadra-se no modelo matemático de Freundlich, o qual procura descrever a relação entre a quantidade de adsorbato por unidade de adsorvente.

A isoterma do modelo citado é a mais utilizada visto que, mesmo sendo empírica, descreve com precisão os dados de ensaios de adsorção (MULLER, 2009; DI BERNARDO; DANTAS, 2005). O valor de R^2 encontrado para a isoterma de Freundlich é 0,99922; ressaltando que a adsorção ocorre em multicamadas devido a superfície altamente heterogênea (SILVA; RODRIGUES, 2009), principalmente neste caso por ser um fungo filamentososo.

O valor de n_F fornece informações sobre a isoterma. Ele indica se a adsorção é favorável (valores entre 0 e 1) ou desfavorável (acima de 1,0) (OLIVEIRA, 2009). O valor encontrado é 1,34 indicando ser uma adsorção desfavorável nessas condições mas que se ajustou ao modelo de Freundlich.

Como citado anteriormente, a adsorção é tanto física como química, visto que no primeiro intervalo de tempo (10 minutos) ocorreu a maior porcentagem de metal adsorvido (DAL MAGRO, 2013), o que nos indica uma ligação física, possivelmente ocorrido pelos 'pélets' (pequenos fios estendidos a cerca do aglomerado de células) (SOUZA, 2008) do bolor filamentososo (*Lasiodiplodia Theobromae* MMPI) em decorrência do seu aspecto cotonoso como nos indica a Figura 8. No trabalho de Souza et. al., a isoterma para a remoção de cromo VI utilizando carvão ativado como material adsorvente apresentou-se favorável para o modelo de Langmuir, com R^2 de 0,988 (SOUZA et. al., 2009).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo em vista que alguns tratamentos de efluentes convencionais não conseguem a total remoção de metais pesados, o presente trabalho apresenta a utilização de biomassa inativa do fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI para remoção de Cr VI em efluentes galvânicos, como um método complementar eficiente, tendo em vista que em apenas uma única aplicação removeu-se 45,2% do Cromo VI presente no efluente.

7 REFERÊNCIAS

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13738: Água – **Determinação de cromo hexavalente - Método Colorimétrico da Difenilcarbazida**, Nov 1996.

ATKINS P; Paula J; Físico Química, 8º, Rio de Janeiro ed. LTC, 2008.

BERWANGER, A. L. S.; SCAMPARINI, A. R. P.; DOMINGUES, N. M.; VANZO, L. T.; TREICHEL, H.; PADILHA, F. F. **Produção de biopolímero sintetizado por *Sphingomonas capsulata* a partir de meios industriais. Ciência e agrotecnologia**, v.31, n.1, p.177-183, 2007.

BISHNOI e GARIMA, N. R. **Fungus – An Alternative for Bioremediation of Heavy Metal Containing Wastewater: A review**. Journal of Scientific & Industrial Research. Vol. 64, February 2005, pp 93 –100.

BRASIL. **RESOLUÇÃO CONAMA** nº 397, de 3 de abril de 2008. Correlação: Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º do art. 34 da Resolução CONAMA nº357/05 e acrescenta os §6º e 7º. Diário Oficial da União República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 7 abril. 2008.

CALFA, Bruno Abreu; TOREM, Maurício Leonardo. **Biorreagentes: aplicações na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos por bioissorção/bioflotação**. Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 60, n. 3, Sept. 2007

CARVALHO, Terezinha Elizabeth Mendes de; FUNGARO, Denise Alves; IZIDORO, Juliana de Carvalho. **Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética**. Quím. Nova, São Paulo, v. 33, n. 2, 2010.

CASTELLAN, G. W. Fundamentos de Físico-Química, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1986.

CHAVES, Karina Oliveira et al. **Adsorção de índigo carmim em biomassas mortas de aspergillus niger**. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro, v. 13, n. 4, Dec. 2008.

CONCEIÇÃO, Daniele et al. Redução de cromo hexavalente por bactérias isoladas de solos contaminados com cromo. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 6, dez. 2007.

CUNHA, M. A. A.; TURMINA, J. A.; IVANOV, R.C.; BARROSO, R. R.; MARQUES, P. T.; FONSECA, E. A. I.; FORTES, Z. B.; DEKKER, R. F. H.; KHAPER, N.; BARBOSA, M. A. **Lasiodiplodan, an exocellular (1→6)-b-D-glucan from *Lasiodiplodia theobromae* MMPI: production on glucose, fermentation netics, rheology and anti-proliferative activity**. **from**. Journal Of Industrial Microbiology & Biotechnology. v.39, n.8, p. 1179-1188, 2012.

DAL MAGRO, Clinei et al. **Bioissorção passiva de cromo (VI) através da microalga *Spirulina platensis***. Quím. Nova, São Paulo, v. 36, n. 8, 2013.

DAL PIVA, J. A. L.; SANTOS, O.; ANDRADE, C. M. G. **Determinação e análise de isotermas de adsorção do corante azul 5G em leito fixo de carvão ativado**. Acta Scintiarum. V. 33, n. 4, p. 435-438, Maringá, 2011.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: Rima, 2005.

FERREIRA FILHO, Sidney Seckler; MARGUTI, André Luiz; PIVELI, Roque Passos. **Produção de lodo e comportamento químico de sais de ferro empregados no pós-tratamento de esgoto sanitário por precipitação química**. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, Mar. 2009.

- FERREIRA FILHO, Sidney Seckler; MARGUTI, André Luiz; PIVELI, Roque Passos. **Produção de lodo e comportamento químico de sais de ferro empregados no pós-tratamento de esgoto sanitário por precipitação química**. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro , v. 14, n. 1, mar. 2009 .
- GRATAO, Priscila Lupino et al . Phytoremediation: green technology for the clean up of toxic metals in the environment. Braz. J. Plant Physiol., Londrina , v. 17, n. 1, mar. 2005 .
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz – Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**. Companhia Melhoramentos de São Paulo, Indústria de Papel: São Paulo. Vol I. 2ªed. Pg 46. 1976.
- IVANOV, R.C. **Produção de biopolímero sintetizado pelo fungo *Lasiodiplodia theobromae* em fermentação submersa**. ANAIS DO 9º SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, Pato Branco, 2009, p. 1-4.
- KURNIAWAN, T.A et al. **Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals**. Chemical Engineering Journal, v. 118, p. 83-98, 2006.
- LADEIRA, Ana Claudia Queiroz; PEREIRA, Dimitri Bruno Alves. **Avaliação do potencial poluidor da indústria galvânica: caracterização, classificação e destinação de resíduos**. Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 61, n. 3, Sept. 2008 .
- LO MONACO, Paola A. V. et al . **Utilização do farelo de conchas de vôngole na adsorção de fósforo e como corretivo da acidez do solo**. Eng. Agríc., Jaboticabal , v. 32, n. 5, Oct. 2012.
- MALAVOLTA, E.; **Fertilizantes e seu Impacto Ambiental: Micronutrientes e Metais Pesados, Mitos, Mistificação e Fatos**; Produ. Química; São Paulo, 1994.
- MATOS, W. O. et al. **Especiação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica**. Química Nova. São Carlos, vol.31, n.6, p. 1450-1454, 2008.
- MIMURA, Aparecida Maria Simões et al . **Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}** . Quím. Nova, São Paulo , v. 33, n. 6, 2010 .
- MULLER, Carla Cristine; RAYA-RODRIGUEZ, Maria Teresa; CYBIS, Luiz Fernando. **Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público**. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro , v. 14, n. 1, mar. 2009.
- OLIVEIRA, V. F, FRANCA, A. S. **Estudo do equilíbrio de adsorção da torta prensada de crambe (crambe abyssinica) em sua aplicação como biosorvente em soluções aquosas de corante**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 30 de julho de 2009. Uberlândia - Minas Gerais.
- PAGLARINI, Camila de S. et al . **Histerese das isotermas de sorção da polpa de manga (*Mangifera indica* L.) variedade manteiga**. Rev. bras. eng. agríc. ambient., Campina Grande, v. 17, n. 3, Mar. 2013 . PEREIRA NETO, Artur et al . **Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica**. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro , v. 13, n. 3, Sept. 2008 .
- QUEISSADA, Daniel Delgado; SILVA, Flávio Teixeira da; PAIVA, Teresa Cristina Brazil de. **Tratamentos integrados em efluente metal-mecânico: precipitação química e biotratamento em reator do tipo air-lift**. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro , v. 16, n. 2, jun. 2011.
- RAO, S. R. **Biotechnological Processes. In:Resource recovery and Recycling from Metallurgical Wastes**. Amsterdam: Elsevier Waste Management series, v. 7, 2006, cap. 5, p.109-125. 557p.
- RODRIGUES, Liana Alvares; SILVA, Maria Lúcia Caetano Pinto da. **Adsorção de íons fosfato em óxido de níbio hidratado**. Quím. Nova, São Paulo , v. 32, n. 5, 2009 .
- SANTAELLA, Sandra Tédde et al . **Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus niger***. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro , v. 14, n. 1, Mar. 2009 .

SANTOS, Fernanda Abreu dos; PIRES, Marçal Jose Rodrigues; CANTELLI, Marlize. **Tratamento de efluente de galvanoplastia por meio da bioissorção de cromo e ferro com escamas da pinha da Araucaria angustifolia.** Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 64, n. 4, Dec. 2011.

SCHMIDT, Carla Adriana Pizarro et al. **Concentrações de metais pesados em grãos de café produzidos em lavouras sobre solos originados do basalto e do arenito Caiuá.** Cienc. Rural, Santa Maria, v. 39, n. 5, Aug. 2009.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SANTOS, Fernanda Abreu dos; PIRES, Marçal Jose Rodrigues; CANTELLI, Marlize. **Tratamento de efluente de galvanoplastia por meio da bioissorção de cromo e ferro com escamas da pinha da Araucaria angustifolia.** Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 64, n. 4, Dec. 2011.

SOUZA, José Ivanildo de et al. **Bioissorção de cobre, manganês e cádmio por biomassas de Saprolegnia subterranea (Dissmann) R.L. Seym. e Pythium torulosum Coker & P. Patt. (Oomycetes).** Acta Bot. Bras., São Paulo, v. 22, n. 1, Mar. 2008.

SOUZA, Renata Santos et al. **Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado.** Acta Amaz., Manaus, v. 39, n. 3, Set. 2009.

SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z. **Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem.** Eclética Química. Campinas, vol. 31, n.1, p. 73-80, 2006.

TEDESCO, Cristiane. **Remoção de Cromo VI Pela Microalga Spirulina platensis.** 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente.

TORTORA, Gerard J.; FUNKE, Berdell R.; CASE, Christine L. **Microbiologia.** Porto Alegre: artmed, 2005.

VASCONCELLOS, A.F.D. **Three exopolysaccharides of the β -(1 \rightarrow 6)-D-glucan type and a β -(1 \rightarrow 3; 1 \rightarrow 6)-D-glucan produced by strains of Botryosphaeria rhodina isolated from rotting tropical fruit.** Carbohydrate Research, v.343, Issue 14, p. 2481-2485, 2008.

VAZ, Luiz G. L. et al. **Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia.** Eclét. Quím., São Paulo, v. 35, n. 4, 2010.

VEIT, M. T. et al. **Bioissorção de níquel e cromo de um efluente de galvanoplastia utilizando alga marinha pré-tratada em coluna.** Acta Scientiarum. Technology. Maringá, v. 31, n. 2, p. 175-183, 2009

VOGEL, H. J. **A convenient growth médium for Neurospora crassa.** Genetic Bulletin, v. 13, p. 42-47, 1956.

WEI, X., JR., R.C.V. AND BUZBY, K.M. **Recovery of iron and aluminum from acid mine drainage by selective precipitation.** Environmental Engineering Science, v. 22, n. 6, p. 745-755, 2005.

ZANATTA, M. **Influencia de diferentes velocidades de agitação da turbina nos parâmetros fermentativo do processo de produção de biopolímero pelo *B. rhodina IMMPI* em biorreator.** ANAIS DO 11º SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, Pato Branco, 2011, p. 1-4.

ZOHURIAAN, M. J.; SHOKROLAHI, F. **Thermal studies on natural and modified gums.** Polymer Testing, Essex, v. 23, n. 5, p. 575-579, 2004.

